

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-258474

(43)公開日 平成7年(1995)10月9日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 21/00	K D V			
C 0 8 J 3/24	C E Q Z			
C 0 8 K 5/54				

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 7 頁)

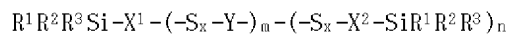
(21)出願番号	特願平7-60091	(71)出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22)出願日	平成7年(1995)2月24日	(72)発明者	トーマス・シヨル ドイツ51469ベルギツシュグラートバツ ハ・アルテビツペルフユルターシュトラ セ24アー
(31)優先権主張番号	P 4 4 0 6 9 4 7 . 2	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(32)優先日	1994年3月3日		
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硫黄とケイ素を含んでいる補強用添加剤を含有しているゴム混合物

(57)【要約】

【構成】 少なくとも1種の加硫剤、充填材、任意に他のゴム用添加剤、および式

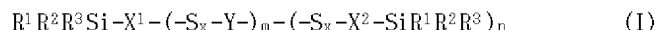


で表される少なくとも1種の補強用添加剤が入っている、本発明に従うゴム混合物を加硫ゴムの製造で用いる。

【効果】 これらを用い、特に、良好な湿潤横滑り抵抗と高い耐摩耗性を示すと共に低い転がり抵抗を示すタイヤを製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム混合物において、少なくとも1種の\*



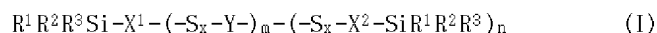
[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、同一もしくは異なり、 $C_1-C_8$ アルキル、 $C_1-C_8$ アルコキシ、フェニルまたはフェノキシを表すが、但しこれらの基 $R^1$ から $R^3$ の少なくとも1つがアルコキシまたはフェノキシ基であることを条件とし、 $X^1$ および $X^2$ は、同一もしくは異なり、任意に不飽和の、線状もしくは分枝している二価の $C_1-C_{12}$ アルキル基を表し、 $Y$ は、酸素、硫黄もしくは窒素原子または芳香族 $C_6-C_{12}$ アリール基が割り込んでもよい、 $C_6-C_{12}$ アリール、 $C_1-C_8$ アルコキシまたはヒドロキシ基で任意に置換されていてもよい、任意に不飽和の、線状、分枝もしくは環状の二価、三価または四価の $C_1-C_8$ アルキル基を表し、そしてまた $C_6-C_{12}$ アリール基またはヘテロアリール基を表し、 $m$ は、1から20の整数を表し、 $n$ は、1から6の数を表し、そして $x$ は、1から6の数を表す]で表される少なくとも1種の補強用添加剤を含んでおり、ここで、この補強用添加剤を各場合とも使用するゴム量を基準にして0.1から15重量%の量で用いるゴム混合物。

【請求項2】 加硫ゴムを製造するための請求項1記載ゴム混合物の使用。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、硫黄とケイ素を含んでいる補強用添加剤を含有している新規なゴム混合物に関係していると共に加硫ゴムの製造で上記ゴム混合物を使用することに関係している。本発明に従う加硫ゴムは、複合体の製造、特にタイヤを製造するに適切であり、これらは、良好な湿潤横滑り(wet skid)抵抗および高い耐摩耗性を示すと共に低い転がり抵抗を示す。

【0002】タイヤの製造でも用いられる、改良されたヒステリシス挙動を示す加硫ゴムは公知であるが、これらは望ましくない特性を数多く示す。従って、ヨーロッパ特許第253365号には、ヒステリシス挙動を改※



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、同一もしくは異なり、 $C_1-C_8$ アルキル、 $C_1-C_8$ アルコキシ、フェニルまたはフェノキシを表すが、但しこれらの基 $R^1$ から $R^3$ の少なくとも1つがアルコキシまたはフェノキシ基であることを条件とし、 $X^1$ および $X^2$ は、同一もしくは異なり、任意に不飽和の、線状もしくは分枝している二価の $C_1-C_{12}$ アルキル基を表し、 $Y$ は、酸素、硫黄もしくは窒素原子または芳香族 $C_6-C_{12}$ アリール基が割り込んでもよい、 $C_6-C_{12}$ アリール、 $C_1-C_8$ アルコキシまたはヒドロキシ基で任意に置換されていてもよい、任意に不飽和の、線状、分枝もしくは環状の二価、三価または四価の $C_1-C_8$ アルキル基を表し、そしてまた $C_6-C_{12}$ アリール基またはヘテロアリール基を表し、 $m$ は、1から20の整数を表し、 $n$ は、1から6の数を表★50

\*加硫剤、充填材、任意に他のゴム用添加剤、および式

※良することを意図した特定のニトロサミン類が記述されている。しかしながら、これらの化合物を用いると、ニトロサミン類が遊離し得るといった危険性がある。この理由で、ニトロ基とニトロソ基が入っていないゴム用添加剤が望まれている。米国特許第4690965号に従い、ヒステリシス挙動を改良する目的でニトロソアニリン類が用いられているが、これを用いることに関連して同様な疑問が存在している。低下したヒステリシス損を示す、特定のジフェニルスルフィド類が入っている加硫ゴムもまた、ヨーロッパ特許第366952号から公知である。しかしながら、上記添加剤は本質的に天然ゴムで有効性を示さずそして更にそのゴムの分解を生じさせるといった欠点が存在している(この点に関しては米国特許第2470948号を参照のこと)。ドイツ特許出願公開第2141159号、2141160号および2255577号には、特にシリカ含有加硫ゴムのための補強用添加剤として特定のオルガノシラン類が記述されている。シリカを充填した路面を製造する目的で上記オルガノシラン類を用いることもまたヨーロッパ特許第447066号に記述されている。シリカを基とする物質とオルガノシラン類を組み合わせることにより、これらを用いない時に通常に起こる如きタイヤの耐摩耗性減退および湿潤横滑り抵抗力減退を生じさせることなく成功裏に、タイヤが示す転がり抵抗の低下がもたらされた。しかしながら、公知オルガノシラン類に関するヒステリシス挙動および補強効果、特にそれに相当して補強されるゴムの硬度およびモジュラスは、改良を行うにふさわしいものである。

【0003】従って、本発明はゴム混合物を提供するものであり、これは、少なくとも1種のゴム、加硫剤、充填材、任意に他のゴム用添加剤、および式

★し、そして $x$ は、1から6の数を表す]で表される少なくとも1種の補強用添加剤を含んでおり、ここでは、この補強用添加剤を各場合とも使用するゴム量を基準にして0.1から15重量%の量で用いる。

【0004】本発明に従うゴム混合物は、補強用添加剤を好適には0.1から10重量%、特に好適には1から7.5重量%含んでいる。

【0005】本発明に従うゴム混合物は、好適には、 $X^1$ および $X^2$ がメチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレンまたはヘキシレン基を表し、そして $Y$ がメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン、シクロヘキシレン、オクチレン、デシレン、ドデシレン、2,2'-オキシジエチレン、2,2'-チオジエチレン、2-ヒドロキシプロピレン、 $N$ -メチル- $N'$ ,  $N''$ -

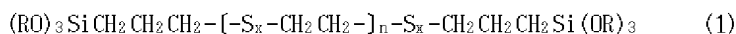
3

4

ジエチレンもしくは $\alpha$ ,  $\alpha'$ -P-キシリデン、1,  
2, 3-プロピリデン、N, N', N"-トリエチレン  
または1, 3, 5-s-トリアジニル基を表し、そして  
ここで、nが1から6の整数を表し、そしてmが1から\*

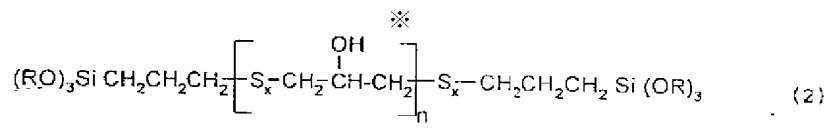
\*10の整数を表す、上記式で表される補強用添加剤を含  
んでいる。

【0006】以下に挙げる式に相当する補強用添加剤が  
特に好適である：



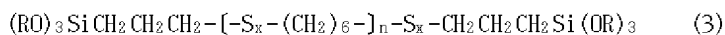
式中 R=CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、  
x=1-6、  
n=1-10、

※【0007】  
【化1】



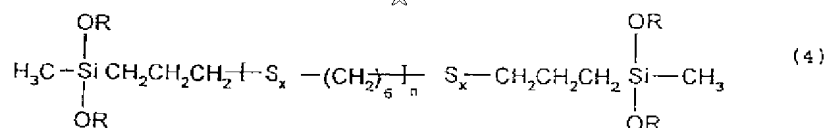
【0008】式中 R=CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、  
x=1-6、

★n=1-10、



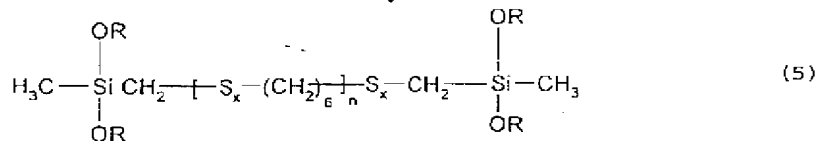
式中 R=CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、  
n=1-10  
x=1-6、

☆【0009】  
【化2】



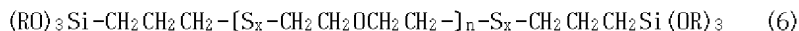
【0010】式中 R=CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、  
n=1-10、  
x=1-6、

◆【0011】  
【化3】



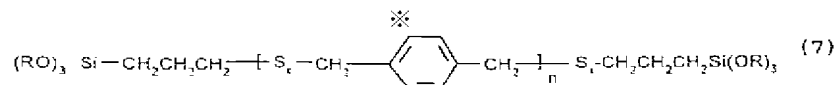
【0012】式中 R=CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、  
n=1-10、

\*x=1-6、



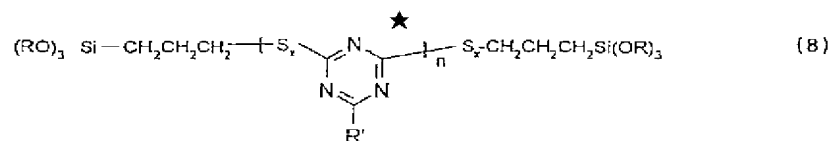
式中 R=CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>  
n=1-10、  
x=1-6、

※【0013】  
【化4】



【0014】式中 R=CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、  
n=1-10、  
x=1-6、

★【0015】  
40 【化5】

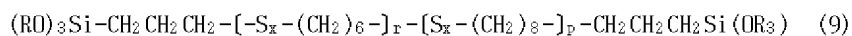


【0016】式中 R=CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、  
R'=CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OC  
2H<sub>5</sub>、OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

☆n=1-10、

x=1-6、

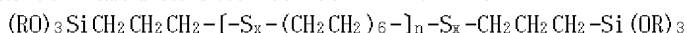
☆



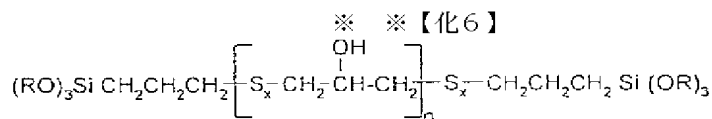
式中 R=CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、

◆50◆r+p=2-10、

x = 1 - 6、以下の式に相当する補強用添加剤が特に好\* \*適である：



【0017】

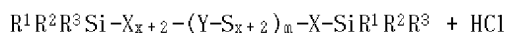


【0018】ここで、X = 1 から 6 であり、そして n = 1 から 4 である。

【0019】本発明に従う補強用添加剤は、独立して使用可能であると共に、これらを互いに混合してもよい。これに関連して、明確な分子量を示す個々の化合物か或は明確な分子量分布を示すオリゴマー混合物のどちらかをを用いることができる。技術的処理が理由で、多くの場合、上記補強用添加剤のオリゴマー混合物もしくはポリマー混合物を製造してこれらをオリゴマー形態またはポリマー形態として用いる方が容易である。オリゴマー類またはポリマー類の形態でこれらの補強用添加剤を用いる場合、これらは、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定して約 500 から 8000 の平均分子量を示す。

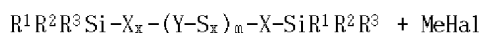
【0020】本発明に従う新規な補強用添加剤の製造は下記の如き種々の方法で実施可能である。

【0021】A：メルカプト基含有シラン類およびジメルカプタン類および／またはポリメルカプタン類と二塩化硫黄または二塩化二硫黄との反応を、塩化水素を脱離させながら完結させることによる方法。この反応は、本質的に知られている様式で下記のように、任意に溶媒、例えばアルコール類または芳香族炭化水素などの存在下 -30 から +80℃ の温度で実施可能である：



この反応の実行に関する情報に関しては、Houben-Weyl 著「Methoden der organischen Chemie」、9 巻、88 f f 頁 (1955) および E 11 巻 (1985)、Thieme Verlag、Stuttgart を参照することができる。

【0022】B：下記のように、アルコール系溶媒の存在下約 -20 から +90℃ の温度でハロアルキルシリルエーテル類および多ハロゲン化物を金属の多硫化物と反応させると、特に有利に、本発明に従う補強剤の製造が実施される：



この好適に用いる金属の多硫化物は、Me がリチウム、ナトリウムまたはカリウムを表しそして x が 2 から 6 の数を表すものである。好適に用いるアルコール系溶液はメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクタノール、エチレングリコールおよびプロピレングリコール、ブタンジオールおよび／またはヘキサンジオールおよび★50

★これらの異性体である。

【0023】本発明に従う補強用添加剤は、純粋な形態および不活性な有機もしくは無機担体に附着させた形態の両方で、該ゴム混合物に添加可能である。適切な担体材料は特にシリカ、天然もしくは合成ケイ酸塩、酸化アルミニウムおよびカーボンブラックである。

【0024】下記のものが本発明に従う加硫ゴムに適切な充填材である：

— 例えば溶媒からケイ酸塩を沈澱させるか、或は比表面積が 5 から 1000 m<sup>2</sup>/g、好適には 20 から 400 m<sup>2</sup>/g (BET 表面積) であり初期粒子サイズが 100 から 400 nm であるハロゲン化ケイ素の火炎加水分解を行うことによって製造される、高度に分散しているシリカ。このシリカはまた任意に他の金属酸化物、例えば Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr、Ti などの酸化物と一緒に混合酸化物として存在し得る、

— BET 表面積が 20 から 400 m<sup>2</sup>/g であり初期粒子サイズが 10 から 400 nm である合成ケイ酸塩、例えばケイ酸アルミニウムまたはアルカリ土類のケイ酸塩、例えばケイ酸マグネシウムまたはケイ酸カルシウムなど、

— 天然のケイ酸塩、例えばカオリンおよび他の天然に存在しているシリカ、

— ガラス繊維およびガラス繊維製品 (ガラス繊維マット、フィラメント) またはビード。

【0025】好適には、BET 表面積が 20 から 400 m<sup>2</sup>/g である、高度に分散しているシリカを用いる。

【0026】各場合とも用いるゴム量を基準にして 0 から 150 重量%、好適には 10 から 100 重量% の量で、上述した充填材を用いる。加うるに、上記充填材にカーボンブラックを添加してもよい。これに関連して用いるべきカーボンブラックは、ランプブラック (lamp black) 方法、ファーネス (furnace) 方法またはサーマルブラック (thermal black) 方法で製造され、これらは 20 から 200 m<sup>2</sup>/g の BET 表面積を示す。その例は SAF ブラック、ISAF ブラック、IISAF ブラック、HAF ブラック、FEF ブラックまたは GPF ブラックである。

【0027】上記充填材は単独に使用可能であるか、或は互いに混合してもよい。特に好適な態様では、これらのゴム混合物は、高度に分散しているシリカの如き軽量 (light) 充填材とカーボンブラックとの混合物を充填材として含んでおり、ここで、この混合物のカーボンブラックに対する軽量充填材の比率は 0.05 から 2

0、好適には0.1から10である。本発明に従うゴム混合物で用いる加硫剤はパーオキサイド類、硫黄、酸化マグネシウムおよび酸化亜鉛であり、これらに公知の加硫促進剤、例えばメルカプトベンゾチアゾール、メルカプトスルフェンアミド類、チウラム類およびチオカーボネート類などを加えてもよい。これらの加硫促進剤および加硫剤の両方とも個別に使用可能であるか、或は互いに混合してもよい。硫黄が加硫剤として用いるに特に好適である。この加硫剤および加硫促進剤を各々、各場合とも用いるゴムを基準にして0.1から10重量%、好適には0.1から5重量%の量で用いる。

【0028】勿論、本発明に従うゴム混合物に、さらなるゴム用添加剤、例えば反応促進剤、抗酸化剤、熱安定剤、光安定剤、抗オゾン剤、加工剤、軟化剤、粘着付与剤、発泡剤、染料、顔料、ワックス類、増量剤、有機酸、反応遅延剤、金属酸化物、並びに活性化剤、例えばトリエタノールアミン、ポリエチレングリコール、ヘキサントリオールなどを添加してもよく、これらは全てゴム技術者によく知られている。

【0029】通常量（各場合とも用いるゴムを基準にして0.1から30重量%）で上記ゴム用添加剤を用いる。助剤物質の最も有利な量は予備試験で容易に確立可能であり、この量は付随的に、該加硫ゴムの意図した個々の用途に依存している。

【0030】本発明に従うゴム混合物の製造では、天然ゴム以外にまた合成ゴムも適切である。好適な合成ゴムの例はW. Hofmann「Kautschuktechnologie」、Gentner Verlag, Stuttgart, 1980の中に記述されている。これらにはポリブタジエン、ブタジエン-アクリル酸C<sub>1-4</sub>アルキルエステル共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、スチレン含有量が1から60重量%、好適には20から50重量%であるスチレン-ブタジエン共重合体、イソブチレン-イソプレン共重合体、アクリロニトリルの含有量が5から60重量%、好適には10から50重量%であるブタジエン-アクリロニトリル共重合体、部分水添または完全水添されているブタジエン-アクリロニトリル共重合体、並びにエチレン-プロピレン-ジエン共重合体などが含まれる。勿論、これらのゴムはまた互いの混合物として使用可能である。特に、任意にシリルエーテル類または他の官能基で改質されていてもよい、50℃以上のガラス温度を示す、アニオン重合させたスチレン-ブタジエン溶媒ポリマー類およびそれらとジエンゴムとの混合物が、自動車用タイヤの製造で興味の持たれるものである（例えばヨーロッパ特許出願公開第447 066号を参照）。

元素分析:	C	H	S	Si	
計算値	34.6	6.6	36.9	8.1	%
測定値	34.6	6.8	37.2	7.5	%

実施例2

\*【0031】通常様式で、公知の混合装置、例えばロール、ニーダーおよび押出し機を用い、混合物を100℃から200℃の温度にしそして1から1000秒<sup>-1</sup>のせん断率をかけながらゴム混合物の製造を実施する。

【0032】好適には、この混合過程の最初の部分を行っている間に、混合物を100℃から200℃の温度にしそして上述したせん断率をかけながら本発明に従う補強用添加剤と共に充填材を加える。しかしながら、この添加はまた、後で、例えば硫黄および加硫促進剤と一緒により低い温度である40から100℃の温度で行うことも可能である。

【0033】通常様式で本発明に従うゴム混合物の加硫を行うことができる（例えば、G. Alliger, I. J. Sjothun「Vulcanization of Elastomers」、Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964参照）。本明細書では、任意に10から200バールの圧力下、約100から200℃、好適には130から180℃の温度で加硫を実施する。

【0034】本発明に従う加硫ゴムは、特に複合体の製造、例えばケーブル被覆剤、管材料、トランスミッションベルト、コンベヤベルト、ロール、靴底、シーリング環および制動装置などの製造、好適にはタイヤの製造で用いるに適切である。

【0035】

【実施例】

実施例1

(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OE)<sub>3</sub>:

50mLの無水エタノールの中に溶解させた47.6g（0.2モル）の3-メルカプトプロピルトリエトキシシランと9.4g（0.1モル）の1,2-ジメルカプトエタンに、5-10℃で、27.0g（0.2モル）の二塩化二硫黄を加えた。この溶液を室温で20時間攪拌した後、真空下でその溶媒とその溶解している塩化水素ガスを除去した。若干粘性を示す黄色油状物が69.1g（99.6%）得られた。

【0036】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.7-0.8 ppm（多重線、4プロトン）、1.2-1.3 ppm（三重線、18プロトン）、1.8-2.0 ppm（4プロトン）、2.8-3.1 ppm（多重線、4プロトン）、3.3-3.5 ppm（多重線、4プロトン）、3.7-3.9 ppm（四重線、12プロトン）。

\*【0037】

※50※ (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>-(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>-)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si

(OEt)<sub>3</sub>:

50 mLの無水エタノールの中に溶解させた47.6 g (0.2モル)の3-メルカプトプロピルトリエトキシシランと18.8 g (0.2モル)の1,2-ジメルカプトエタンに、5-10℃で、40.5 g (0.3モル)の二塩化二硫黄を加えた。この溶液を室温で20時\*

元素分析:	C	H	S	Si	
計算値	31.1	5.9	45.2	6.6	%
測定値	31.1	6.1	45.0	6.8	%

### 実施例3

(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>:

50 mLの無水エタノールの中に溶解させた23.8 g (0.1モル)の3-メルカプトプロピルトリエトキシシランと23.5 g (0.25モル)の1,2-ジメルカプトエタンに、5-10℃で、40.5 g (0.3モル)の二塩化二硫黄を加えた。この溶液を室温で20時間攪拌したが、これを行っている間に、淡黄色固体が析出して来た。次に、真空下でその溶媒とその溶解している塩化水素ガスを除去し、最終的に温度を90℃にまで

### 【0039】実施例4

(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>:

ナトリウムエチラートが20重量%入っているエタノール溶液の17 g (0.5モル)に室温で硫化水素を8.5 g (0.25モル)導入した。次に、硫黄を24 g (0.75モル)加えた後、この反応混合物を1時間かけて70℃にまで加熱した。次に、60.1 g (0.25モル)の3-クロロプロピルトリオキシシランを70℃で滴下した後、同じ温度で攪拌を1時間実施し、そして1,4-ジクロロブタンを15.9 g (0.125モル)加えた。還流温度で5時間攪拌した後、この反応混合物をろ過し、そしてその濾液を真空下で蒸発させることによって濃縮を行った。黄色がかった褐色油状物が85 g (93%)得られた。

【0040】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.7-0.8 ppm (多重線、4 Si-CH<sub>2</sub>プロトン)、1.2-1.3 ppm (三重線、18 CH<sub>3</sub>プロトン)、1.7-2.0 ppm (多重線、8 C-CH<sub>2</sub>-Cプロトン)、2.7-3.1 ppm (多重線、8 S-CH<sub>2</sub>-Cプロトン)、3.8-3.9 ppm (四重線、12 O-CH<sub>2</sub>-Cプロトン)。

### 【0041】実施例5

(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>:

50 mLの無水エタノールの中に溶解させた47.6 g (0.2モル)の3-メルカプトプロピルトリエトキシシランと15 g (0.1モル)の1,6-ジメルカプトヘキサンに、5-10℃で、HC1を遊離させながら2※50

\*間攪拌した後、真空下でその溶媒とその溶解している塩化水素ガスを除去し、温度を最終的に90℃に上昇させた。若干粘性を示す黄色油状物が81 g (98.2%)得られた。

### 【0038】

10※7.0 g (0.2モル)の二塩化二硫黄を加えた。次に、この反応混合物を室温で20時間攪拌した後、真空下でその溶媒とその溶解している塩酸を除去した。低い粘性を示す黄色油状物が73.9 g (98.5%)得られた。

【0042】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.7-0.8 ppm (多重線、Si-CH<sub>2</sub>プロトン)、1.2-1.3 ppm (三重線、CH<sub>3</sub>プロトン)、1.4-1.5 ppm (多重線、CH<sub>2</sub>プロトン)、1.7-2.0 ppm (多重線、C-CH<sub>2</sub>-Cプロトン)、2.6-3.1 ppm (多重線、S-CH<sub>2</sub>-Cプロトン)、3.7-3.9 ppm (四重線、O-CH<sub>2</sub>-Cプロトン)。

### 【0043】実施例6

(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>:

50 mLの無水エタノールの中に溶解させた47.6 g (0.2モル)の3-メルカプトプロピルトリエトキシシランと30 g (0.2モル)の1,6-ジメルカプトヘキサンに、5-10℃で、40.5 g (0.3モル)の二塩化二硫黄を加えた。次に、この反応混合物を室温で20時間攪拌した後、真空下でその溶媒とその溶解している塩酸を除去した。若干粘性を示す黄色油状物が95.2 g (97%)得られた。

【0044】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.7-0.8 ppm (多重線、Si-CH<sub>2</sub>プロトン)、1.2-1.7 ppm (三重線、CH<sub>3</sub>プロトン)、1.4-1.5 ppm (多重線、CH<sub>2</sub>プロトン)、1.7-2.0 ppm (多重線、C-CH<sub>2</sub>-Cプロトン)、3.7-3.9 ppm (四重線、O-CH<sub>2</sub>-Cプロトン)。

### 【0045】実施例7

(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>:

270 mLのエタノールの中に51.0 g (0.75モル)のナトリウムエチラートが入っている溶液に硫化水素を12.75 g (0.375モル)導入した。次に、硫黄を36 g (1.125モル)加えた後、この反応混合物を70℃で1時間半攪拌した。次に、60.1 gの3-クロロプロピルトリエトキシシランを滴下した後、攪拌を1時間継続した。次に、1,3-ジクロロプロパ

## 1 1

ノールを32.3g(0.25モル)加えた。還流下で8時間攪拌した後、この反応混合物を濾過し、そしてその溶媒を真空下で除去した。黄色がかった褐色油状物が108g得られた。

【0046】SiO<sub>2</sub>を充填したSBR加硫ゴム内での新規な補強剤が示す活性の試験

\*

組成	比較1	比較2	A	B	C
SBRゴム(Buna EM 1500)	70	70	70	70	70
SBRゴム(Buna EM 1778)	41	41	41	41	41
シリカ(Vulkasil S)	50	50	50	50	50
酸化亜鉛	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2
ジエチレングリコール	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
クマロン樹脂(B2/75)	5	5	5	5	5
オクチル化ジフェニルアミン(Vulkanox OCD)	1	1	1	1	1
ビストリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド (ドイツ特許出願公開第2 255 577号に従う)	-	3.5	-	-	-
実施例5に従う化合物	-	-	3.5	-	-
実施例6に従う化合物	-	-	-	3.5	-
実施例4に従う化合物	-	-	-	-	3.5
ロール上/50℃で混入					
テトラメチルチウラムジスルフィド	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硫黄	2	2	2	2	2
シクロヘキシルメルカプトベンゾチアゾールスルフェンアミド	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫ゴムの機械特性					
モジュラス300(MPa)	1.37	7.49	7.69	7.93	7.4
強度(MPa)	12.3	17.1	12.7	14.1	17.4
伸び(%)	911	548	460	488	551
硬度(ショアA)	56	64	65	65	65
弾性(70℃)	44	60	60	60	60
摩耗(DIN 53516)	279	-	139	137	128
tanδ(60℃)	0.169	0.104	0.100	0.093	-

上記試験により、本発明に従う化合物は非常に有効な補強用添加剤であることが確認された。このことは、モジュラスが明らかに改良されていること、硬度が高くなっていること、そして耐摩耗性が改良されていることから明らかである。60℃のtanδとして測定した動※

## 1 2

\* 内部温度が150℃のニーダー内で下記の混合物を調製した。次に、50℃のロール上で硫黄と促進剤を混合した。加熱可能なプレスの中でこの混合物を25分間かけて160℃に加熱することにより、加硫を実施した。

【0047】

※的エネルギー損失は、補強用添加剤を入れなかった加硫ゴムのそれよりも明らかに低く、実際、ドイツ特許出願公開第2 255 577号に従う比較コンパンドよりも低かった。

フロントページの続き

(72)発明者 ヘルマン・ヨゼフ・バイデンハウプト  
ドイツ52388ネルフエニツヒ・プファルラ  
ーフォルスト・シュトラッセ3

(72)発明者 ウルリヒ・アイゼレ  
ドイツ51375レーフェルクレーゼン・アルフ  
レートークビン・シュトラッセ13

PAT- NO: JP407258474A  
DOCUMENT- IDENTIFIER: JP 07258474 A  
TITLE: RUBBER MIXTURE CONTAINING  
REINFORCING ADDITIVE INCLUDING  
SULFUR AND SILICON  
PUBN- DATE: October 9, 1995

INVENTOR- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SCHOLL, THOMAS	N/ A
WEIDENHAUPT, HERMANN- JOSEF DR	N/ A
EISELE, ULRICH	N/ A

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
BAYER AG	N/ A

APPL- NO: JP07060091  
APPL- DATE: February 24, 1995

INT- CL (IPC): C08L021/00 , C08J003/24 , C08K005/54

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a rubber mixture containing a vulcanizing agent, a filler, optionally other rubber additives and a specific amount of a specific reinforcing additive which can produce tires showing a low rolling resistance combined with a good wet skid resistance and a high abrasion resistance.

CONSTITUTION: A desired rubber composition comprises a vulcanizing agent, a filler, optionally other rubber additives and 0.1-

15 wt.%reinforcing additive of formula I (wherein R

COPYRIGHT: (C)1995,JPO